

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01304007  
PUBLICATION DATE : 07-12-89

APPLICATION DATE : 31-05-88  
APPLICATION NUMBER : 63133821

APPLICANT : YUHO CHEM KK;

INVENTOR : KUDO HIROSHI;

INT.CL. : B01D 13/00 C11D 7/42

TITLE : WASHING AGENT FOR ION EXCHANGE MEMBRANE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a washing agent capable of washing an ion exchange film without deteriorating the same, by using polysaccharide degrading enzyme.

CONSTITUTION: A pH buffer is added to polysaccharide degrading enzyme such as chitinase, cellulose,  $\beta$ -1, 3-glucanase, pectinase or protease to prepare a washing agent. The washing agent may be a powdery form or a liquid form dissolved or dispersed in water other solvent but, at the time of washing using said washing agent, the washing agent is used as a washing solution. Washing may be performed by recirculating the washing solution in an apparatus having an ion exchange membrane incorporated therein or immersing the ion exchange membrane in the washing solution. Various microorganisms such as aerobic bacterial group or filamentous fungi in seawater are adhered to the ion exchange membrane used in the desalting or concn. of seawater by an electrodialytic apparatus and contaminants such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or the like in seawater are adhered to bacterial cells to become aggregate of contaminants but said microorganisms are decomposed by polysaccharide degrading enzyme to also easily remove other contaminants.

COPYRIGHT: (C) JPO

008139199

WPI Acc No: 90-026200/199004

XRAM Acc No: C90-011326

**Cleaning agent for ion exchange membrane - contg. decomposition enzyme of polysaccharide**

Patent Assignee: YUHO CHEMICAL KK (YUHO-N)  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:						
Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC Week
JP 1304007	A	19891207	JP 88133821	A	19880531	199004 B
JP 2663141	B2	19971015	JP 88133821	A	19880531	B01D-065/06 199746

Priority Applications (No Type Date): JP 88133821 A 19880531  
Language, Pages: JP 1304007 (4); JP 2663141 (3)

**Abstract (Basic): JP 1304007 A**

The cleaning agent for ion exchange membrane, contains decomposition enzyme of polysaccharide.

Specifically the decomposn. enzyme is e.g., chitinase, cellulase, hemicellulase, maserozyme, beta-1,3-glucanase, pectinase, agalase, protease. The cleaning agent may contain pH buffer, nonionic surface active agent, dispersing agent, chelate agent or builder, and contains 0.001-30%, pref. 0.01-10%, decomposn. enzyme of polysaccharide. A concn. of the enzyme in the cleaning agent is as follows: 0.1-2% chitinase, beta-1,3-glucanase or agalase, 0.1-5% cellulase, or protease, 0.1-4% maserozyme or hemicellulase.

USE/ADVANTAGE - The cleaning agent is useful for purifying of waste ion exchange membrane without degradation of the ion exchange membrane. 0/0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-304007

⑬ Int. Cl. 4

B 01 D 13/00  
C 11 D 7/42

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

E-8014-4D  
7614-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)12月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 イオン交換膜用洗浄剤

⑯ 特 願 昭63-133821

⑰ 出 願 昭63(1988)5月31日

⑱ 発 明 者 工 藤 博 埼玉県久喜市東3-8-4  
⑲ 出 願 人 ユーホーケミカル株式 東京都中央区八丁堀2丁目30番17号  
会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 イオン交換膜用洗浄剤

2. 特許請求の範囲

多糖類分解酵素を含有するイオン交換膜用洗浄剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はイオン交換膜用洗浄剤に関し、更に詳しくは汚染されたイオン交換膜を、該膜を劣化することなく洗浄できる洗浄剤に関する。

〔従来の技術〕

イオン交換膜を使用する電気透析装置を用いて、例えば海水の脱塩若しくは濃縮を長期間行くと、海水中の溶解物質、浮遊懸濁物質、微生物等が膜表面あるいは膜表層部に付着する。そのために膜が目詰まりしたり、電気抵抗が著しく上昇して、透析性能が低下する。そこで、イオン交換膜は定期的に洗浄し膜への付着物を除去しなければならない。その洗浄方法としては、物理的洗浄方法と化学的洗浄方法とが知られている。

物理的洗浄方法としては、電気透析装置を分解してイオン交換膜を取り出し、1枚づつスポンジ等でこすり膜面の付着物を洗浄する方法である。この方法は装置の分解、洗浄、組み立てに時間を要し擦り方が悪いとイオン交換膜の損傷を生じ、

洗浄効果も十分でない。

化学的洗浄方法は適当な洗浄液中に膜を浸漬するか、あるいは装置内に洗浄液を循環させることにより膜の洗浄を簡便に行える利点がある。例えば、酸、アルカリ、含ハロゲン酸化物、過酸化水素の洗浄液を使用する場合があるが、長期間使用中に膜を構成する高分子物質の劣化を生じ易い欠点がある。また、イオン性を持った界面活性剤例えば、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤は、水中で解離してそれぞれイオン性を持ち、膜に吸着して電気抵抗を上昇させるので使用できない〔特開昭56-118702号、同56-118703号〕。

〔発明が解決しようとする課題〕

そこで、本発明の目的は、イオン交換膜を劣化させることなく洗浄できる洗浄剤を提供することにある。

イオン交換膜を交互に多数組み込んだ電気透析槽（海水の脱塩若しくは濃縮用）を長期に渡り運転すると、イオン交換膜の希釈室側及び濃縮室側

としては、例えばキチナーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、マセロザイム、 $\beta$ -1,3-グルカナナーゼ、ペクチナーゼ、アガラーゼ、プロテアーゼ、などがあげられる。本発明の洗浄剤はこれらの酵素の一種または二種以上を組み合わせることで含有することもできる。

本発明の洗浄剤は、上記多糖類分解酵素に加えてpH緩衝剤としてクエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、リン酸、乳酸、コハク酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、シトラコン酸などのソーダ、アンモニウム、カリウム、アミン塩を含有することができる。

本発明の洗浄剤は、更に、必要により洗浄力を増強するために非イオン界面活性剤、分散剤、キレート剤、ビルダー等を含有することができる。

本発明の洗浄剤は、粉末状であっても、水あるいはその他の溶剤（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケ

に海水中の微生物が発生・付着し、海水の流量の低下を生じ入口圧が増大して透析性能が低下する。イオン交換膜に付着物したこれらの微生物は、好気性の細菌集団（Zooglea）や糸状菌が主である。菌体の構造により海水中の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Ca、Mg、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの汚れが付着し細菌集団（Zooglea）や糸状菌がこれを取り込んで成長し大きな汚れの固まりとなりイオン交換膜上に形成していき入口圧の上昇、電気抵抗値の上昇などを起こす。本発明者は鋭意研究の結果、この細菌集団（Zooglea）や糸状菌を分解することにより他の汚れも容易に除去できることを見出して発明を完成した。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、多糖類分解酵素を含有するイオン交換膜用洗浄剤に関する。

以下本発明について説明する。

本発明に用いる多糖類分解酵素は微生物の細胞膜のキチンに作用してこれらを加水分解し、かつ、細胞自体も分解する酵素である。多糖類分解酵素

トン等の低級ケトン等）に溶解又は分散した液状であってもよい。

本発明の洗浄剤は、多糖類分解酵素を0.001～3.0%、好ましくは0.01～1.0%、より好ましくは0.1～5%を含有する液として用いることが適当である。そのため本発明の洗浄剤は、これらの濃度の液体であっても、希釈により上記範囲として用いることもでき、特に、洗浄液中の酵素濃度が、キチナーゼ、 $\beta$ -1,3-グルカナナーゼ、アガラーゼでは0.1%～2%、セルラーゼ、プロテアーゼでは0.1%～5%、ヘミセルラーゼ、マセロザイムでは0.1%～4%であることが望ましい。各酵素ともこれ以下の濃度では細胞壁の分解能力が劣り反応時間が長期化する傾向がある。

本発明の洗浄剤を用いる洗浄の際に、洗浄液のpH及び温度は、例えば第1表に示すように使用する酵素の最適pH近傍とすることが好ましい。

第 1 表

酵 素	温度 (℃)	pH
キ チ ナ ー ゼ	30~35	5 ~5.5
セ ル ラ ー ゼ	50~55	4 ~5
β-1.3-グルカナーゼ	30~40	5 ~6
ベ ク チ ナ ー ゼ	30~40	5.5~6
プ ロ テ ア ー ゼ	30~80	7.5~8

洗浄は、酵素等を含有する洗浄液をイオン交換膜を組んだ状態で装置内に循環してもよく、洗浄液にイオン交換膜を浸漬してもよい。

本発明の洗浄剤が対象とするイオン交換膜には特に限定はなく、本発明の洗浄剤はあらゆるイオン交換膜に対して使用できる。

以下本発明によりさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

海水の脱塩及び濃縮に使用され付着物が付着したイオン交換膜(約20×10cmの長方形)を用意しこれを第2表に示す各酵素の水溶液1ℓに35℃において一定時間浸漬した。その後、イオ

第 2 表

酵 素	濃 度	pH	35℃	
			2時間	6時間
キ チ ナ ー ゼ ファンガーゼ (ナガセ生化学社製)	0.03%	5.0~	98%	99%
	0.3	5.5	100	100
セ ル ラ ー ゼ セルレースナガセ (ナガセ生化学社製)	0.03	4.0~	23	28
	0.3	5.0	27	35
β-1.3-グルカナーゼ キタラーゼ (ケイ・アイ化成社製)	0.03	5.0~	35	38
	0.3	6.0	38	42
ベ ク チ ナ ー ゼ ベチネックスウルトラSP-L (NOVO社製)	0.03	5.5~	15	18
	0.3	6.0	22	26
プ ロ テ ア ー ゼ Neutral Proteinase (TOYOBO社製)	0.03	7.5~	31	35
	0.3	8.0	37	40
対照 (酵素なし)	—	7.0	5	7

ン交換膜を取り出した。

洗浄効果は、

$$\frac{\text{付着物が付着したイオン交換膜の重量} - \text{洗浄後のイオン交換膜の重量}}{\text{付着物が付着したイオン交換膜の重量} - \text{使用前のイオン交換膜の重量}} \times 100 = \text{洗浄率 (\%)}$$

使用前にイオン交換膜の重量、付着物が付着したイオン交換膜の重量、洗浄後のイオン交換膜の重量を測定し上記の洗浄率(%)の式により算出し、これを用いて表した。結果は、第2表に示す。

## 実施例 2

海水の濃縮を電気透析装置を使い行っていたところ、入口圧の上昇がみられ透析を中止し、水道水を通水して透析装置内の海水を洗いpHを中性にしてから、キチナーゼ0.3%(W/V)、クエン酸二アンモニウム0.3%(W/V)(pH5.2)で35℃に加温された酵素溶液500ℓを5時間循環させた。入口圧は減少した。

そこで、電気透析装置を分解して膜の交流抵抗値を測定した。結果を第3表、第4表に示す。

## 比較例 1

実施例2の洗浄液に代わって、水酸化ナトリウム1%の水溶液に電気透析装置を分解し抜き出したイオン交換膜を5時間浸漬した。

## 比較例 2

実施例2の洗浄液に代わって、水酸化カリウム1%の水溶液に電気透析装置を分解し抜き出したイオン交換膜を5時間浸漬した。

結果を第3表、第4表に示す。

第3表陽イオン交換膜の交流抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

	実施例 2	比較例 1	比較例 2
使用 前	2.5	2.5	2.5
付着物付着後	2.7	2.7	2.7
洗 浄 後	2.5	2.6	2.6

第4表陰イオン交換膜の交流抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

	実施例 2	比較例 1	比較例 2
使用 前	2.1	2.1	2.1
付着物付着後	8.0	8.0	8.0
洗 浄 後	2.1	3.1	3.5

## 〔発明の効果〕

本発明の洗浄剤は、従来の物理的、化学的方法に比較して極めて容易にかつ完全にイオン交換膜を洗浄することができ、かつイオン交換膜の劣化も生じることがない。